

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-234249

(43)Date of publication of application : 20.08.2002

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41J 2/01

(21)Application number : 2001-340988

(71)Applicant : COPYER CO LTD

(22)Date of filing : 06.11.2001

(72)Inventor : KONO KENICHI  
HASHIMOTO AKIRA  
MORIOKA JUNKO  
TOMIHARA HAYATO  
YASHIRO RYOJI  
FUJIMOTO KOJI

(30)Priority

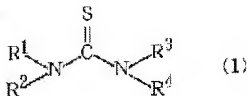
Priority number : 2000368798 Priority date : 04.12.2000 Priority country : JP

(54) MEDIUM TO BE RECORDED

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a medium to be recorded exhibiting a high image density, good color tone and ink absorbability, and suppressing fading and discoloring of an image preserved for a long period.

SOLUTION: The medium to be recorded comprises a base and an ink accepting layer provided on a surface of the base. The ink accepting layer contains an inorganic pigment, a compound represented by formula (1) and a boron compound.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 10.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 26.12.2006

[Kind of final disposal of application other than the  
examiner's decision of rejection or application  
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of  
rejection]

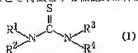
[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基材と、該基材の表面に設けられたインク受容層とからなり、該インク受容層が、無機顔料と下記一般式(1)で表わされる化合物およびホウ素化合物を含有することを特徴とする被記録媒体。



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、同一もしくは異なっているが、水素原子、アルキル基、アリール基、または $\text{NR}^5$ で示される基を表わし、 $\text{R}^5$ および $\text{R}^6$ は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、フェニル基、または $\text{NR}^6 \text{CSNR}^6$ で示される基(ただし、 $\text{R}^7 \sim \text{R}^8$ は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、フェニル基からなり、それぞれ同一もしくは異なっているが、 $\text{R}^9$ および $\text{R}^{10}$ の何れか一方と $\text{R}^{11}$ および $\text{R}^{12}$ の何れか一方とが環を形成してもよい。)

【請求項2】 無機顔料が、シリカ、アルミナ、ペーマイト構造および擬ペーマイト構造のアルミナ水和物の少なくとも1種である請求項1に記載の被記録媒体。

【請求項3】 無機顔料が、BET比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上のシリカ、アルミナおよび擬ペーマイト構造のアルミナ水和物の少なくとも1種である請求項1に記載の被記録媒体。

【請求項4】 前記一般式(1)で表わされる化合物が、無機顔料100質量部当たり0.01～10質量部の割合で含有されている請求項1に記載の被記録媒体。

【請求項5】 ホウ素化合物が、ホウ酸もしくはホウ酸塩である請求項1に記載の被記録媒体。

【請求項6】 前記一般式(1)で表わされる化合物とホウ素化合物の混合質量比が、0.01:60～10:0.01の範囲にあり、かつ該ホウ素化合物が、無機顔料100質量部当たり0.01～60質量部の割合で含有されている請求項1に記載の被記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はインクによる記録に好適な被記録媒体に関し、特にインクジェット記録方式を利用したプリンターやプロッターに適用した際に、印字時に優れ、長期保存における画像の退色および変色が抑制された被記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛躍させ、紙などの被記録媒体に付着させることで画像や文字などの記録を行う記録方式である。また、インクジェット記録方式は、高速印字性、低騒音性および記録パターンとの連続性に優れ、さらに多色化を容易に行うことができ、現象および画像定着が不要であるといった特徴がある。特に、多色

インクジェット方式で形成された画像は、製版方式による多色印刷やカラー写真方式による印刷と比較しても遜色のない記録を得ることが可能で、作成部数が少ない場合には通常の印刷技術や写真技術より印刷コストが大幅に低減するという利点もあることから、近年、各種情報機器の画像記録装置として急速に普及している。例えば、デザイン業界におけるイメージデザインのアウトプット、写真画質が要求される印刷分野におけるカラー版下の複製、頻繁に取り替えられる看板や商品の見本など、フルカラー画像記録が必要な分野へと幅広く応用されつつある。

【0003】 このようなインクジェット記録方式において、記録の高速化、高精細化、あるいはフルカラー化といった記録特性を向上させるため、記録装置や記録方法の改良が行われてきたが、それに伴い被記録媒体にも、より高度な特性が要求されるようになってきた。すなわち、被記録媒体に求められる特性としては、印字ドットの濃度が高く鮮やかで明るい色調が得られること、コントラストが高いこと、印字ドットが重なってもインクが洩れ出したり、滲んだりしないような高いインク吸収性を有すること、インクの横方向への拡散が不要以上に大きくならず真円に近い印字ドット形状であること、さらにドットの周辺が滑らかで、ぼやけないことなどが挙げられる。

【0004】 これらの要求に対して、従来からいくつかの提案がなされてきた。例えば、特開昭52-53012号公報には、低紙上層紙に表面加工工程の塗料を薄く塗布し、インクの吸収性を高めた一般紙タイプのインクジェット記録用紙が開示されている。特開昭55-51583号公報、特開昭59-230787号公報、および特開昭64-118777号公報には、前記一般紙タイプの欠点となっていたドットの形状、濃度あるいは色調の再現性を改善するために、基材上にシリカなどの含ケイ素系顔料と水系バインダーからなる塗液を塗布したコートタイプのインクジェット被記録媒体が開示されている。さらに銀塩写真並みの表面光沢性を得るために、インク受容層にキャストを施したり、あるいはインク受容層に吸水性ポリマーを使用することが試みられたが、前者では十分な光沢性が得られず、後者ではシリカなどの無機顔料微粒子からなるインク受容層に比べ、インクの吸収速度が遅いという欠点があった。

【0005】 そこで、インクの吸収性、光沢性および透明性を高めたものとして、微細なアルミナ水和物を水性のバインダーとともに支持体上に塗布した被記録媒体が提案された。例えば、特開昭60-236239号公報には、多孔質のカチオン性アルミナ水和物を含有する塗工層を有する記録紙が開示されている。また、特開平2-276670号公報、特開平6-48016号公報、特開平6-55829号公報、特開平7-76161号公報、特開平8-22608号公報、特開平10-0

44585号公報、および特開平11-34484号公報では、擬ペーマイトを含有する記録シートが開示されている。特に、特開平7-76161号公報や特開2000-239578号公報には、擬ペーマイト構造のアルミナゾルと、ホウ酸またはホウ酸塩を含有する記録シートが開示されている。しかしながら、無機顔料を含有した被記録媒体では、光やオゾンなどによって記録された画像が退色したり、特定の条件によっては未印字部や白地も黄色く着色することがあった。

【0006】このような問題を回避するために、各種酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤などを含有させた被記録媒体が提案されている。例えば、特開57-74192号公報、特開57-87989号公報および特開58-72785号公報には、フェノール系酸化防止剤、ベンゾフェノン系あるいはベンゾリシアゾール系の紫外線吸収剤を含有させたインクジェット記録用紙が開示されている。特開59-146591号公報にはヒンダードアミン系化合物を含有したものが、特開61-154989号公報ではヒドラジド系化合物、特開平1-18684号公報ではアンデナ系化合物、特開平1-15677号公報ではチオエーテル系化合物をそれぞれ含有した被記録媒体が、特開平6-286297号公報には鎖式多価カルボン酸を含有した被記録媒体が、特開6-316145号公報には芳香族を持つ有機酸を含有した被記録媒体がそれぞれ提案されている。

【0007】また、特公平4-34953号公報、特開平7-314883号公報には、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体、チオカルボヒドラジド誘導体などを含有させた被記録媒体が開示されている。また、特開平8-25796号公報では、チオ尿素誘導体、チオセミカルバジド誘導体およびチオカルボヒドラジド誘導体からの1種類と、ヨウ素、ヨウ化物、ジチオカルバミン酸、チオシアン酸およびチオシアン酸エステルからの1種類とをそれぞれ含有させた被記録媒体が開示されているが、このような従来手段では必ずしも十分な効果が得られないのが現状であった。

【0008】

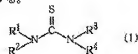
【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の実態に鑑みてなされたものであり、画像濃度が高く良好な色調とインク吸収性を示し、かつ長期保存における画像の退色および変色が抑制された被記録媒体を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、印字品位に優れ、長期保存における画像の退色および変色が抑制された被記録媒体を得るために種々検討を重ねた結果、無機顔料と水溶性樹脂を主成分としたインク受容層を有する被記録媒体において、このインク受容層中に、下記一般式(1)で表わされる化合物およびホウ素化合物を含有させた場合に前述した課題が解決できることを見出

し、本発明を完成するに至った。

【0010】すなわち、本発明は、基材と、該基材の表面に設けられたインク受容層とからなり、液インク受容層が、無機顔料と下記一般式(1)で表わされる化合物およびホウ素化合物を含有することを特徴とする被記録媒体を提供する。



(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は、同一もしくは異なっているいてもよく、水素原子、アルキル基、アリール基、または $-\text{NR}'$ で示される基を表わし、 $\text{R}'$ および $\text{R}''$ は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、フェニル基、または $-\text{NR}'\text{CSNR}''$ で示される基(ただし、 $\text{R}' \sim \text{R}''$ は、水素原子、炭素数1～5のアルキル基、フェニル基からなり、それぞれ同一もしくは異なっているいてもよい)を表わす。また、 $\text{R}'$ および $\text{R}''$ の何れか一方と $\text{R}'$ および $\text{R}''$ の何れか一方とが環を形成してもよい。)

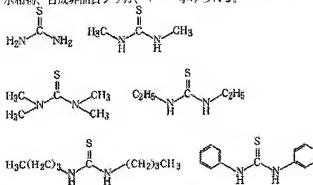
【0011】また、本発明は、上記被記録媒体において、無機顔料が、シリカ、アルミナ、ペーマイト構造および擬ペーマイト構造のアルミナ水和物の少なくとも1種である被記録媒体を提供する。また、本発明は、 $\text{BET}$ 比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上のシリカ、アルミナ、ペーマイト構造および擬ペーマイト構造のアルミナ水和物の少なくとも1種である被記録媒体を提供する。また、本発明は、前記一般式(1)で表わされる化合物が、無機顔料100質量部当たり0.01～10質量部の割合で含有されている被記録媒体を提供する。さらに、本発明は、ホウ素化合物として、ホウ酸もしくはホウ酸塩を用い、前記一般式(1)で表わされる化合物とこれらのホウ素化合物との混合質量比が、0.01:60～1:0.01の範囲にあり、かつホウ素化合物が、無機顔料100質量部当たり0.01～60質量部の割合で含有されている被記録媒体を提供する。上記インク受容層を設けることにより、本発明の被記録媒体は画像濃度や色調、インク吸収性などの印字特性に優れ、長期保存における画像の退色および変色の少ない被記録媒体とすることが可能である。

【0012】

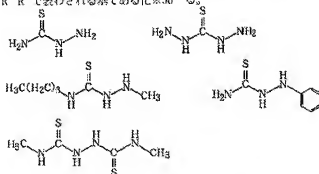
【発明の実施の形態】次に好ましい実施の形態を挙げて本発明をさらに詳しく説明する。本発明において使用する基材としては、特に限定されるものではないが、例えば、適度のサイジングが施された紙、無サイジング紙、塩基紙、ポリエチレンなどを用いたレジコート紙などの塩基類からなるもの、ポリエチレン、ポリエステル、ポリスチレン、ポリアセテート、ポリ塩化ビニル、酢酸セロロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリメタクリレートおよびポリカーボネートなどの透明な熱可塑性樹脂フィルム：無機物の充填または微細な孔徑により不

透明化されたフィルムからなるシート状物質（合成紙など）：さらには布、ガラスまたは金属などからなるシートなどが挙げられる。また、これら基材とインク受容層との接着強度を向上させるため、基材表面にコロナ放電処理や各種アンダーコート処理を施すことも可能である。

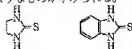
【0013】本発明において使用する無機顔料としては、インク吸収能が高く、発色性に優れ、高品位の画像が形成可能な無機微粒子であることが好ましい。このような無機微粒子としては、例えば、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、カオリン、クレイ、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、炭酸亜鉛、硫化亜鉛、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、ハイドロタルサイト、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、ケイソウ土、アルミナ、コロイダルアルミナ、水酸化アルミニウム、ペーマイト構造のアルミナ水和物および擬ペーマイト構造のアルミナ水和物、合成非晶質シリカ、\*



【0016】また、一般式（1）において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ の少なくとも1個が、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ で表わされる基である化※30る。 ※化合物としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。



【0017】さらに一般式（1）で表わされる化合物において、 $\text{R}^1$ および $\text{R}^2$ の何れか一方と $\text{R}^3$ および $\text{R}^4$ の何れか一方とが環を形成している化合物としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。



【0018】これらのような一般式（1）で表わされる 50

\* コロイダルシリカ、リトボン、ゼオライト、水酸化マグネシウムなどが挙げられ、これらを単独あるいは複数種併用することができる。

【0014】本発明においては、上記顔料とともに前記一般式（1）で表わされる化合物、およびホウ素化合物を用いてインク受容層を形成することを特徴としている。前記一般式（1）で表わされる化合物において、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ は前記と同意義であり、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ がアルキル基である場合はフェニル基、またはナフチル基が好ましい。これらのアルキル基およびアリール基は何れも未置換でもよいし、置換基を有してもよい。

【0015】前記一般式（1）で表わされる化合物としては、具体的には、以下のようなものが挙げられる。まず、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^4$ が、水素原子、アルキル基、アリール基などである化合物としては、例えば、以下のようなものが挙げられる。

化合物の使用量は、インク吸収性や、画像の褪色および変色防止効果の観点から、無機顔料100質量部当たり0.01～10質量部が好ましい。さらに好ましい範囲は無機顔料100質量部当たり0.1～10質量部であり、この範囲であるとインクの滲みやビーディングの発生がさらに効果的に防止できる。

【0019】本発明においては、前記一般式（1）で表わされる化合物とともに、ホウ素化合物を使用する。本発明で使用するホウ素化合物とは、ホウ酸もしくはホウ

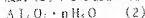
酸塩などのようなホウ素原子を中心とした酸素酸またはその塩であり、具体的には、例えば、オルトホウ酸、メタホウ酸、次ホウ酸、四ホウ酸、五ホウ酸およびそれらの塩が挙げられる。

【0020】一般に、ホウ酸は親水性ポリマーによって形成される皮膚の透水性、親水性および皮膜強度を改善するための硬膜剤として使用されている。硬膜剤は、使用するポリマーが持つ反応性基の種類によって様々なものが選択されるが、例えば、ポリビニルアルコール系の樹脂であれば、エポキシ系硬膜剤や、ホウ酸あるいは水溶性アルミニウム塩などの無機系硬膜剤が用いられる。しかし、本発明におけるホウ素化合物の役割は、被記録媒体中に特に一般式(1)で表わされる化合物とともに含有させた場合に、画像の褪色防止効果および変色防止効果を増大することにより、硬膜剤としての作用に限定した用途とは異なる。

【0021】ホウ素化合物の使用量は、無機顔料やバインダーとして用いる水溶性樹脂の量によって大きく変化するが、前記一般式(1)で表わされる化合物と該ホウ素化合物の混合質量比が、0.01:60~10:0.01となる範囲において、無機顔料100質量部当たり0.01~60質量部の割合で添加することが好ましい。また、より好ましくは、前記一般式(1)で表わされる化合物とホウ素化合物の混合質量比が0.1:20~10:0.1の範囲において、無機顔料100質量部当たり0.1~20質量部の割合で添加するとよい。ホウ素化合物の含有量が、無機顔料100質量部当たり0.01質量部に満たないと、本発明の効果が十分に発現せず、画像の褪色および変色防止効果が十分発揮されない場合がある。逆に、含有量が60質量部を超える場合は、インク受容層を形成するための塗工液の粘度の経時変化が大きくなり、塗工安定性が劣る場合がある。

【0022】本発明の被記録媒体は、以上の成分を含有する塗工液を調整し、該塗工液を基材の表面に塗工してインク受容層を形成することと得られるが、このインク受容層は、前記無機顔料と少量の水溶性樹脂から形成される空隙を有するものが好ましい。より微細な空隙が形成できるという点では、無機顔料として、シリカ、アルミナ、ペーサイト構造および擬ペーサイト構造のアルミナ水合物を用いるのが好ましい。特に、BET比表面積が100m<sup>2</sup>/g以上のシリカ、アルミナ、ペーサイト構造および擬ペーサイト構造のアルミナ水合物が好ましい。

【0023】本発明で用いるアルミナ水合物は、下記一般式(2)により表される。



一般に、nのとり得る値によって、ペーサイト構造、擬ペーサイト構造、非晶質構造など結晶状態の異なるアルミナ水合物に分類されるが、本発明に好適なアルミナ水合物とは、前記一般式(2)においてnが1~3のもの

である。

【0024】本発明の被記録媒体は、前記無機顔料、前記一般式(1)で表わされる化合物、およびホウ素化合物からなる組成物を、必要に応じて量の水溶性樹脂および水性媒体とともに混合して塗工液を調整し、これを基材の表面に塗布し乾燥させてインク受容層を形成することと得られる。

【0025】本発明の被記録媒体の構成としては、コート紙およびコートフィルムのように、基材上にインク受容層を設けたもの、基材の表面近傍に塗工液の一部もしくは大部分が含浸されてインク受容層が形成されたもの、あるいは塗工液を基材表面に微細塗工してインク受容層を形成させた構成などが選択できる。本発明では、これらの構成も「基材の表面にインク受容層が形成された」ものとして包含する。

【0026】前記塗工液に含有させる水溶性樹脂としては、水性または水分散性の高分子化合物があり、例えば、澱粉、ゼラチン、カゼインおよびそれらの変性物、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロースなどのセルロース誘導体、完全または部分ケン化のポリビニルアルコールまたはその変性物(カチオン変性、アニオン変性、シラノール変性など)、尿素系樹脂、メラミン系樹脂、エポキシ系樹脂、エポキシヒドリン系樹脂、ポリウレタン系樹脂、ポリエチレンミン系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリビニルピロリドン系樹脂、ポリビニルピチラール系樹脂、ポリ(メタ)アクリル酸またはその共重合体、アクリルアミド系樹脂、無水マレイン酸系共重合体、ポリエステル系樹脂、SBRラテックス、NBRラテックス、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体ラテックス、アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系重合体ラテックス、エチレン-酢酸ビニル共重合体などのビニル系重合体ラテックス、およびこれらの各種重合体ラテックスにカチオン性基またはアニオン性基を付与した官能基変性重合体ラテックス類などが挙げられる。好ましいのは、ポリ酢酸ビニルを加水分解して得られるポリビニルアルコールで、平均重合度が300~5000のものである。ケン化度は70~100%未満のものが好ましく、80~99.5%のものが特に好ましい。また、これらの水溶性または水分散性樹脂は単独あるいは複数種混合して用いることができる。

【0027】また、塗工液の基材となる水性媒体としては、水、または水に混合可能な有機溶剤との混合溶液であれば特に制限はない。水に混合可能な有機溶剤としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノールなどのアルコール類；エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテルなどの多価アルコールの低級アルキルエーテル類；アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類；テトラヒドロフランなどのエーテル類が挙げられる。

【0028】インク受容層を形成するための塗工液中の固形分濃度は、基材上にインク受容層を形成できる程度の粘度であれば特に制限はないが、塗工液全重量に対して5〜50質量%が好ましい。固形分濃度が5質量%未満の場合は、インク受容層の膜厚を厚くするのに塗工量を増やす必要があり、乾燥に多くの時間とエネルギーを必要とすることから非経済的となる場合がある。また、50質量%を超えると塗工液の粘度が高くなり、塗工性が低下する場合がある。

【0029】塗工液中の無機顔料と水溶性樹脂の混合質量比は、好ましくは1:1〜3:0.1、より好ましくは1:1〜2.5:1の範囲である。水溶性樹脂の量がこれらの範囲内であれば、形成されたインク受容層のひび割れや粉落れが発生しなくなり、インク吸収性も良い。

【0030】このような塗工液を基材上に塗工する方法としては、スピンコート法、ロールコート法、ブレードコート法、エアナイフコート法、ゲートロールコート法、バーコート法、サイズプレス法、スプレーコート法、グラビアコート法、カーテンコート法、ロッドブレードコート法、リップコート法、スリットダイコート法など、従来より公知の塗工方法を用いることができる。また、必要に応じて塗工後にカレンダーロールなどを用いてインク受容層の表面平滑性を向上させることも可能である。

【0031】塗工液の基材上への塗工量として好ましい範囲は、固形分換算で0.5〜50g/m<sup>2</sup>であり、より好ましい範囲は、1.0〜45g/m<sup>2</sup>である。塗工量が0.5g/m<sup>2</sup>未満の場合は、形成されたインク受容層がインクの水分を十分に吸収できず、インクが流れたり、画像がぼんやりする場合があり、50g/m<sup>2</sup>を超えると、乾燥時にカールが発生したり、印字性能に期待されるほど顕著な効果が得られない場合がある。

【0032】また、前記一般式(1)で表わされる化合物を使用する方法としては、以上に説明したように直接塗工液に添加する方法、無機顔料などによりインク受容層が形成された被記録媒体に、一般式(1)で表わされる化合物を添加する方法がある。いずれの方法も可能であるが、後者の場合には、予め溶媒に一般式(1)で表わされる化合物を溶解または分散し、この溶液に被記録媒体を浸漬するか、あるいはオーバーコートすることで添加できる。

【0033】本発明の被記録媒体は、前記基材上にこれらの方法で塗工液を塗工し、熱風乾燥機、熱ドラム、遠赤外線乾燥機などの乾燥装置を用いて乾燥することにより得られる。また、基材上に設けられるインク受容層は、基材の片面もしくは両面に設けることが可能であり、両面の場合には、設けられるインク受容層の組成が、それぞれ同じものでも異なってもよい。

【0034】また、本発明の被記録媒体のインク受容層には、被記録媒体としての性能を損なわない範囲で、着

色染料、着色顔料、染料固定剤、分散剤、増粘剤、pH調整剤、潤滑剤、流動変性剤、界面活性剤、帯電防止剤、消泡剤、抑泡剤、剥離剤、浸透剤、蛍光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤などを添加することもできる。

【0035】以上の如き本発明の被記録媒体が印字品位に優れ、特に長期保存における画像の退色および変色に對し優れた抑制効果を示した理由については明確ではないが、おそらく一般式(1)で表わされる化合物とホウ素化合物との間で何らかの相互作用が生じ、このような効果を発現したものと考えられる。なお、本発明の被記録媒体に記録する際に使用するインクは特に限定されないが、色材として染料または顔料を使用し、媒体として水と水溶性有機溶剤との混合物を使用し、該媒体に染料または顔料を溶解または分散させた一般的なインクジェット記録用の水性インクの使用が好ましい。

【0036】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、以下の実施例中、「部」および「%」は特に記載が無い限り質量基準である。本発明における被記録媒体の退色および変色の抑制効果の評価については、次の方法により行った。

＜退色・変色抑制効果についての評価方法＞被記録媒体に、インクジェット記録装置(BJF850、キヤノン社製)を用い、ブラック(BK)及びシアン(C)の単色インクによるベタ印字を行い、オゾン暴露試験機(スガ試験機社製)にて、40℃、5.5%RHの条件下で濃度3ppmのオゾンに2時間暴露した。次に、色差計(ZR-2000、日本電色工業社製)を用いて、オゾン暴露前後での印字部の色差(ΔR)を測定した。

【0037】＜実施例1＞BET比表面積290m<sup>2</sup>/gのシリカ(ファインシールX-60、トクヤマ社製)10部を水4.4部に分置したものと、ポリビニルアルコール(PVA-224、クレタ社製)5部を水4.5部に溶解したものを混合し、これにチオ尿素0.3部(シリカに対して3%)及び3%-ホウ酸水溶液を固形分換算で0.2部(シリカに対して2%)に加えて塗工液を調製した。次に、レジコート紙を基材とし、この基材上に先程調製した塗工液を、乾燥箱温度20g/m<sup>2</sup>となるようにバーコート法にて塗工し、110℃、15分間熱風乾燥してインク受容層を形成させた。このようにして得られた被記録媒体を用いて前記評価テストを行った。結果を表1に示す。

【0038】＜実施例2＞実施例1において、3%-ホウ酸水溶液の量を固形分換算で0.6部(シリカに対して6%)とした以外は、実施例1と同様にして被記録媒体を製し、前記オゾン暴露による評価テストを行った。結果を表1に示す。

【0039】＜比較例1＞実施例1において、チオ尿素および3%-ホウ酸水溶液を添加しなかったこと以外は、実施例1と同様の方法で被記録媒体を製し、前記



評価を行った。結果を表1に示す。

<比較例2>実施例1において、チオ尿素を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。結果を表1に示す。

<比較例3>実施例1において、3%一ホウ酸水溶液を添加しなかったこと以外は実施例1と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。結果を表1に示す。

【0040】<実施例3>市販のアルミナ水和物分散液（カタロイドA-3、触媒化成工業社製、固形分濃度：9%（150℃で1時間乾燥した場合の値））100部と、ポリビニルアルコール（PVA-224、クレ社製）0.9部を水8.1部に溶解したものを混合し、これにチオ尿素0.27部（アルミナ水和物に対して3%）及び3%一ホウ酸水溶液を固形分換算で0.18部（アルミナ水和物に対して2%）加えて塗工液を調製した。次に、レジコート紙を基材とし、この基材上に先程調製した塗工液を乾燥塗布量20g/m<sup>2</sup>となるようにバーコート法にて塗工し、60℃、1時間熱風乾燥してインク受容層を形成させた。このようにして得られた被記録媒体を用い、前記評価を行った。結果を表1に示す。なお、ここで使用したアルミナ水和物分散液を室温で乾燥し、固形物のX線回折パターンを測定したところ、擬ペーナイト構造を示していた。また、窒素吸着脱着法によるBET比表面積は263m<sup>2</sup>/gであった。

【0041】<実施例4>実施例3において、3%一ホウ酸水溶液の量を固形分換算で0.54部（アルミナ水和物に対して6%）とした以外は、実施例3と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。結果を表1に示す。

【0042】<実施例5>実施例3において、3%一ホウ酸水溶液の量を固形分換算で0.72部（アルミナ水和物に対して8%）とした以外は、実施例3と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。結果を表1に示す。

【0043】<実施例6>実施例3において、チオ尿素の代わりにチオセミカルバジド0.65部（アルミナ水和物に対して7.22%）を添加した以外は、実施例3と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。結果を表1に示す。

【0044】<実施例7>実施例3において、チオ尿素の代わりに1、3-ジメチルチオ尿素0.374部（アルミナ水和物に対して4.15%）を添加した以外は、実施例3と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。結果を表1に示す。

【0045】<実施例8>実施例3と同じアルミナ水和物分散液100部と、ポリビニルアルコール（PVA-224、クレ社製）0.9部を水8.1部に溶解したものを混合し、これに3%一ホウ酸水溶液を固形分換算で0.54部（アルミナ水和物に対して6%）加えて塗

工液を調製した。次に、レジコート紙を基材とし、この基材上に先程調製した塗工液を乾燥塗布量18.66g/m<sup>2</sup>となるようにバーコート法にて塗工し、60℃、1時間熱風乾燥してインク受容層を形成した。さらに、1、3-ジメチルチオ尿素1部をエタノール40部に溶解し、先程作製したインク受容層上に、乾燥塗布量1.34g/m<sup>2</sup>（インク受容層中のアルミナ水和物に対して8.3%）となるようにバーコートにて塗布し、100℃、5分間熱風乾燥して被記録媒体を作製した。このようにして得られた被記録媒体を用い、前記評価を行った。結果を表1に示す。

【0046】<実施例9>実施例8と同様にして、アルミナ水和物、ポリビニルアルコール、ホウ酸からなる塗工液を調製し、レジコート紙上に乾燥塗布量18.48g/m<sup>2</sup>のインク受容層を形成した。次に、1、3-ジフェニルチオ尿素1部をテトラヒドロフラン（以下THFと記す）40部に溶解し、先程作製したインク受容層上に、乾燥塗布量1.52g/m<sup>2</sup>（インク受容層中のアルミナ水和物に対して9.51%）となるようにバーコートにて塗布し、100℃、5分間熱風乾燥して被記録媒体を作製した。このようにして得られた被記録媒体を用い、前記評価を行った。結果を表1に示す。

【0047】<実施例10>実施例8において、3%一ホウ酸水溶液の添加量を固形分換算で0.18部（アルミナ水和物に対して2%）とした以外は、実施例8と同様にして、アルミナ水和物、ポリビニルアルコール、ホウ酸からなる塗工液を調製し、レジコート紙上に乾燥塗布量19.48g/m<sup>2</sup>のインク受容層を形成した。次に、2-ベンゾイミダゾールチオール1部をTHF40部に溶解し、先程作製したインク受容層上に、乾燥塗布量0.52g/m<sup>2</sup>（インク受容層中のアルミナ水和物に対して3%）となるようにバーコートにて塗布し、100℃、5分間熱風乾燥して被記録媒体を作製した。このようにして得られた被記録媒体を用い、前記評価を行った。結果を表1に示す。

【0048】<比較例4>実施例3において、チオ尿素および3%一ホウ酸水溶液を添加しなかったこと以外は、実施例3と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価テストを行った。結果を表1に示す。

<比較例5>実施例3において、チオ尿素を添加しなかったこと以外は実施例3と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。結果を表1に示す。

<比較例6>実施例4において、チオ尿素を添加しなかったこと以外は実施例4と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。結果を表1に示す。

<比較例7>実施例3において、3%一ホウ酸水溶液を添加しなかったこと以外は実施例3と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。結果を表1に示す。

【0049】<比較例8>実施例6において、3%一ホウ酸水溶液を添加しなかったこと以外は実施例6と同様

にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。結果を表1に記す。

<比較例9>実施例7において、3%-ホウ酸水溶液を添加しなかったこと以外は実施例7と同様にして被記録媒体を作製し、前記評価を行った。結果を表1に記す。

【0050】<比較例10>3%-ホウ酸水溶液を添加しなかったこと以外は実施例8と同様にして、塗工液を調整し、レジコート紙上に乾燥塗布量 $18.6\text{ g/m}^2$ のインク受容層を形成した。次に、1,3-ジメチル

チオ尿素1部をエタノール40部に溶解し、先程作製したインク受容層上に、乾燥塗布量 $1.4\text{ g/m}^2$ （インク受容層中のアルミナ水和物に対して8.3%）となるようにバーコートにて塗布し、100℃、5分間熱風乾燥して被記録媒体を作製した。このようにして得られた被記録媒体を用い、前記評価を行った。結果を表1に示す。

【0051】<比較例11>3%-ホウ酸水溶液を添加しなかったこと以外は実施例8と同様にして、塗工液を調整し、レジコート紙上に乾燥塗布量 $18.41\text{ g/m}^2$ のインク受容層を形成した。次に、1,3-ジフェ

ニルチオ尿素1部をTHF40部に溶解し、先程作製したインク受容層上に、乾燥塗布量 $1.59\text{ g/m}^2$ （インク受容層中のアルミナ水和物に対して9.51%）となるようにバーコートにて塗布し、100℃、5分間熱風乾燥して被記録媒体を作製した。このようにして得られた被記録媒体を用い、前記評価を行った。結果を表1に示す。

【0052】<比較例12>3%-ホウ酸水溶液を添加しなかったこと以外は実施例8と同様にして、塗工液を調整し、レジコート紙上に乾燥塗布量 $19.47\text{ g/m}^2$ のインク受容層を形成した。次に、2-ベンゾイミダゾールチオール1部をTHF40部に溶解し、先程作製したインク受容層上に、乾燥塗布量 $0.53\text{ g/m}^2$ （インク受容層中のアルミナ水和物に対して3%）となるようにバーコートにて塗布し、100℃、5分間熱風乾燥して被記録媒体を作製した。このようにして得られた被記録媒体を用い、前記評価を行った。結果を表1に示す。

【0053】

表1

	顔料	ホウ素の添加量 (無機顔料に対する%)	一般式(1)の化合物			色差ΔE	
			化合物名	(無機顔料に対する%)	添加方法	B*	C
実施例1	シリカ	2	チオ尿素	3	添加	14	13
実施例2		6	チオ尿素	3	添加	4	5
比較例1		—	—	—	—	27	24
比較例2		2	—	—	—	24	21
比較例3		—	チオ尿素	3	添加	22	17
実施例3	アルミナ 水和物	2	チオ尿素	3	添加	31	14
実施例4		6	チオ尿素	3	添加	24	10
実施例5		8	チオ尿素	3	添加	20	6
実施例6		2	チオセミカルバジド	7.22	添加	17	8
実施例7		2	1,3-ジメチルチオ尿素	4.15	添加	31	4
実施例8		6	1,3-ジメチルチオ尿素	8.3	オーバーコート	36	19
実施例9		6	1,3-ジフェニルチオ尿素	9.51	オーバーコート	24	24
実施例10		2	2-ベンゾイミダゾールチオール	3	オーバーコート	42	24
比較例4		—	—	—	—	54	25
比較例5		2	—	—	—	62	26
比較例6		6	—	—	—	51	32
比較例7		—	チオ尿素	3	添加	38	15
比較例8		—	チオセミカルバジド	7.22	添加	25	15
比較例9		—	1,3-ジメチルチオ尿素	4.15	添加	40	14
比較例10		—	1,3-ジメチルチオ尿素	8.3	オーバーコート	43	21
比較例11		—	1,3-ジフェニルチオ尿素	9.51	オーバーコート	40	29
比較例12		—	2-ベンゾイミダゾールチオール	3	オーバーコート	44	27

【0054】本発明における保存中の画像の褪色あるいは変色とは、直射日光が照射されない室内における印字画像の色変化を指しているが、一般にコート紙では、オゾンによる画像の褪色は光以外の要因による褪色を表す一つの指標とされていることから、色差(ΔE)が低いものほど、保存中の褪色あるいは変色が抑制されていると考えられる。

【0055】以上の実施例および比較例から明らかなように、一般式(1)で表わされる化合物およびホウ素化合物をインク受容体に添加した本発明の被記録媒体は、\*

\*一般式(1)で表わされる化合物またはホウ素化合物のみを添加したものや、どちらの化合物も含まないものより耐褪色性に優れるものであった。また、本発明による被記録媒体は、いずれも優れた印字特性を示していた。

#### 【0056】

【発明の効果】インク受容体に一般式(1)で表わされる化合物およびホウ素化合物を含有させることで、印字品位に優れ、長期保存における画像の褪色および変色が抑制された被記録媒体を提供することができた。

フロントページの続き

(72)発明者 森岡 淳子  
東京都三鷹市下連雀6丁目3番3号 コピ  
ア株式会社内

(72)発明者 富原 半人  
東京都三鷹市下連雀6丁目3番3号 コピ  
ア株式会社内

(72)発明者 八代 良二  
東京都三鷹市下連雀6丁目3番3号 コビ  
ア株式会社内

(72)発明者 藤本 幸士  
東京都三鷹市下連雀6丁目3番3号 コビ  
ア株式会社内

Fターム(参考) 2C056 FC06  
2H086 BA15 BA31 BA33 BA48